

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

DERWENT-ACC-NO: 1968-43653Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 1999.DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymeric antioxidants derived from alpha-beta unsatd

PATENT-ASSIGNEE: GEIG[CIBA]

PRIORITY-DATA: 1968US-0738770 (June 21, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
NL 6909496 A		N/A	000	N/A
CA 1006289 A	March 1, 1977	N/A	000	N/A
CA 969192 A	June 10, 1975	N/A	000	N/A
CA 996563 A	September 7, 1976	N/A	000	N/A
DE 1931452 A		N/A	000	N/A
FR 2011412 A		N/A	000	N/A
GB 1283103 A		N/A	000	N/A
JP 73038463 B		N/A	000	N/A

ABSTRACTED-PUB-NO: NL 6909496A

BASIC-ABSTRACT:

Polymeric antioxidants contg. monomer units derived from an alpha,beta-unsatd. acid contg. at least one sterically hindered phenolic group are prepd. by subjecting (I) a monomer derived from an alpha,beta-unsatd. acid contg. a sterically hindered phenolic group, and (II) a free radical initiator selected from azonitriles, azo derivatives, aliphatic acyl peroxides, ketone peroxides, and aldehyde peroxides, to polymerising conditions.

The polymeric antioxidants with a mol. wt. of 500-1500 are completely compatible with a wide range of polymers, and give good protection against oxidn. In the conc. of liquid materials, the antioxidants may have higher mol. wts. The antioxidants are suitable for use with polyethylene, polypropylene, nylon, polyacetals, polyurethanes, styrene-butadiene rubbers, ABS resins, etc.

TITLE-TERMS: POLYMERISE ANTIOXIDANT DERIVATIVE ALPHA BETA

Details Text Image HTML FULL

Int. Cl. C 06 L 3/43
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
DEUTSCHES PATENTAMT
Deutsche Kl. 39 b4, 3/43

Offenlegungsschrift 1931 452

Altzeichen: P 19 31 452.4
Anmelder: 20. Juni 1969
Offenlegungstag: 8. Januar 1970

Ausnahmepriorität: —

Unionspriorität:

Datum: 21. Juni 1968
Land: V. St. v. Amerika
Altzeichen: 738770

Bezeichnung: Polymere Antioxidantien und Verfahren zu ihrer Herstellung

Zusatz zu:

Auscheidung aus:

Anmelder: J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter: Zumbstein, Dr. F.; Asmann, Dr. E.; Koenigsberger, Dr. R.;
Holzbecker, Dipl.-Phys. R.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Kleiner, Eduard Karl, New York, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4.9.1967 (BGBl. I S. 960): —

1931 452

© 12.07.79 0837/03 18/100

Details Text Image HTML FULL

51

Int. Cl.:

C 08 f, 3/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b4, 3/42

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1931 452

Aktenzeichen: P 19 31 452.4

Anmeldetag: 20. Juni 1969

Offenlegungstag: 8. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

21

Unionspriorität

22

Datum:

21. Juni 1968

23

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

738770

54

Bezeichnung:

Polymere Antioxydantien und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Zumstein, Dr. F.; Assmann, Dr. E.; Koenigsberger, Dr. R.;
Holzbauer, Dipl.-Phys. R.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kleiner, Eduard Karl, New York, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1931452

Hn/mi

Case 3-2853/GC 317*

J.R. GEIGY AG, Basel / Schweiz

Polymere Antioxydantien und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen, die als Antioxydantien für organische Materialien und insbesondere als Antioxydantien für synthetische Polymerisate, speziell Polypropylen, Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Nylon und andere Polyamide, Polyester, Cellulosekunststoffe, Polyacetale, Polyurethane, Petroleum und Baumharze, Mineralöle, tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Kautschuke, wie Styrol/Butadien-Kautschuk (SBR), Acrylnitril/Butadien/Styrol-Kautschuk (ABS), Olefin-Mischpolymerisate, Äthylen/Vinylacetat-Mischpolymerisate, Polycarbonate, Polyacrylnitril, Poly(4-methyl-penten-1)polymerisate, Polyoxymethylene und dergleichen, verwendbar sind.

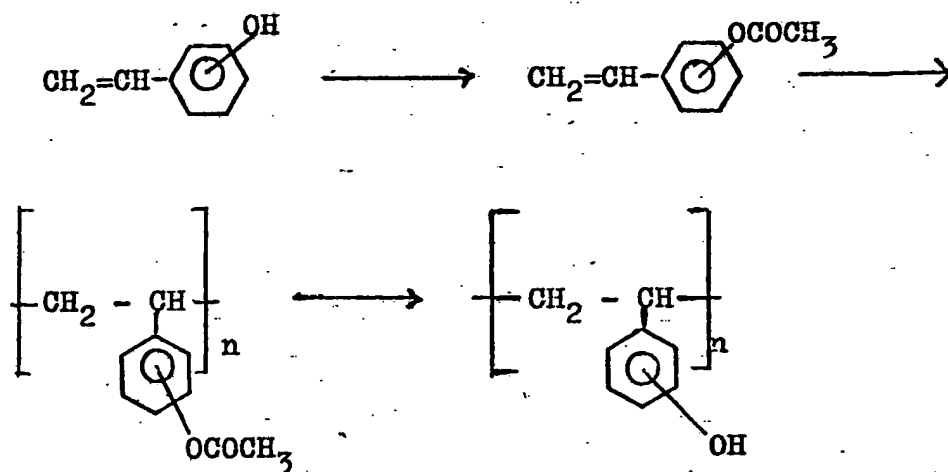
Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbindungen.

Die Verhinderung der Oxydation verschiedener organischer Materialien ist offenbar ein primäres industrielles Anliegen und deshalb werden Antioxydantien bei einer grossen Anzahl verschiedener technischer Produkte, wie z.B. synthetischen Polymerisaten des oben angegebenen Typs, Ölen, Kunststoffen usw., die normalerweise der oxydativen Zersetzung unterliegen, verwendet oder diesen zugesetzt.

909882/1633

Der Mechanismus der Wirkung einer sterisch gehinderten Phenol-
verbindung als Antioxydans ist noch nicht vollständig geklärt,
es wird jedoch angenommen, dass das sterisch gehinderte Phenol
als Kettenabbrecher für den freie Radikale-Ketten-Mechanismus
der Oxydation entweder durch Abgabe von Wasserstoff oder durch
Abgabe eines Elektrons an ein in dem Oxydationsverfahren er-
zeugtes freies Radikal oder durch die Kombination eines freien
Radikals mit dem aromatischen Ring des Antioxydans entweder
durch direkte Addition oder durch Bildung eines π -Komplexes wirkt.

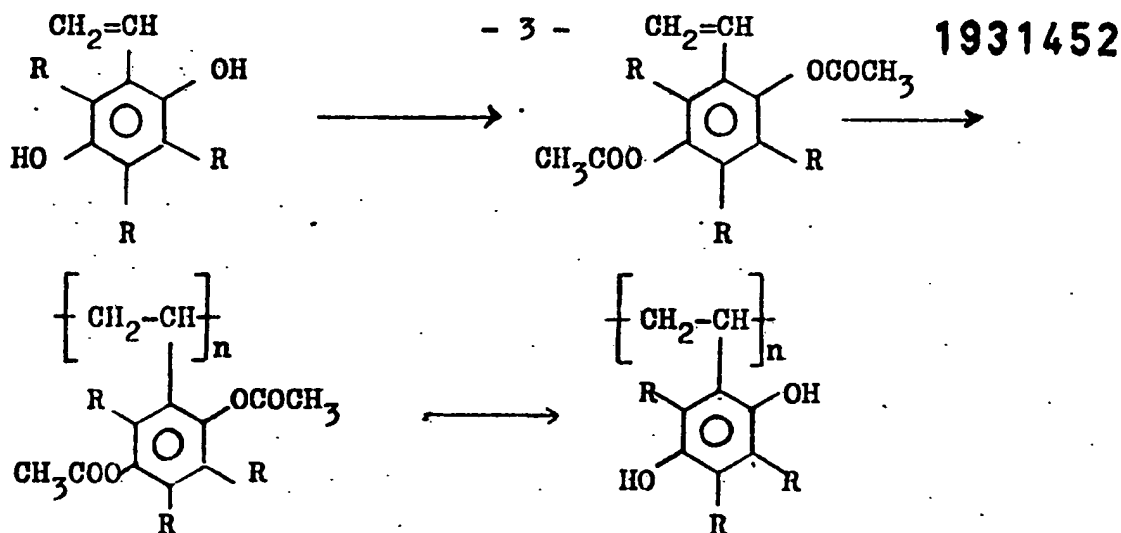
Da im allgemeinen angenommen wird, dass freie Radikale, die für
die Polymerisation von Vinyl- und verwandten Monomeren notwendig
sind, durch Antioxydantien, wie z.B. sterisch gehinderte Phenole,
abgefangen werden, wurden Polymerisationen von Vinylmonomeren,
die eine Phenolgruppe oder eine sterisch gehinderte Phenolgruppe
tragen, in einer Aufeinanderfolge von Stufen/ ^{durchgeführt} welche die Ver-
esterung der Phenolgruppe, die Polymerisation durch freie Radi-
kale der Vinylgruppe und anschliessende Hydrolyse der Ester-
gruppe zur Herstellung des gewünschten polymeren Antioxydans
umfasste. Dieses Verfahren ist in der UdSSR-Patentschrift 149 888
folgendermassen



sowie von G. Manecke und G. Bourwieg, Makromolekulare Chemie,
99 (1966), Seite 175 bis 185 wie folgt erläutert:

909882/1633

EAD ORIGINAL



Es wurde nun festgestellt, dass Monomere, die sterisch gehinderte Phenolgruppen enthalten, direkt durch freie Alkyl- oder Aryl-Radikale polymerisiert werden können unter Bildung der gewünschten erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden die gewünschten polymeren Antioxydantien hergestellt, indem man

(a) eine von einer α,β -ungesättigten Säure, die eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthält, abgeleitete monomere Verbindung und

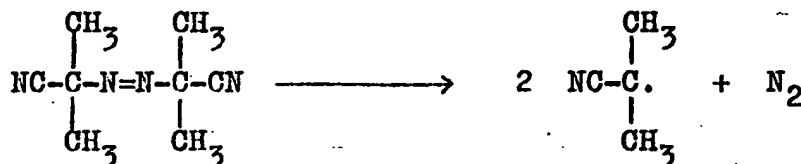
(b) einen Initiator mit freien Radikalen

polymerisierenden Bedingungen unterwirft. Der Initiator ist eine Verbindung, die in ein Alkyl- oder Aryl-Radikal dissoziieren kann. Demzufolge wird gemäss der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung der gewünschten polymeren Antioxydantien ein Einstufenverfahren angewendet, wodurch die oben genannten, bisher bekannten Mehrstufenverfahren vermieden werden.

So ist ein wesentlicher Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien ein Initiator, der mit dem Antioxydants-Monomeren reagieren kann unter direkter Bildung, d.h. in einer Stufe, der gewünschten polymeren Antioxydantien. Zu diesen Initiatoren gehören Azonitrile und Azoderivate, die bei den für die Polymerisationsreaktion gebräuchlichen Temperaturen in Alkyl- oder Aryl-Radikale dissoziieren. Das bekannteste Beispiel für ein Azonitril ist 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und die das erforderliche Alkyl-Radikal liefern-

909882/1633

de Dissoziation erfolgt folgendermassen:

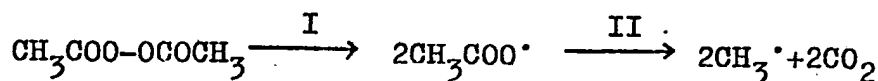


Andere Azonitrile und Azoderivate, die zur Umsetzung mit den oben genannten Antioxydant-Monomeren zur Herstellung der gewünschten erfindungsgemässen Produkte verwendet werden können, sind von J. Brandrup und E.H. Immergut, Polymer Handbook (John Wiley & Sons), 1965, Seiten II-3 bis II-14 beschrieben und dazu gehören beispielsweise

2-Cyano-2-propyl-azo-formamid
 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril
 2,2'-Azo-bis-2-methylpropionitril
 1,1'-Azo-bis-1-cyclobutan-nitril
 2,2'-Azo-bis-2-methylbutyronitril
 4,4'-Azo-bis-4-cyanopentan-carbonsäure
 1,1'-Azo-bis-1-cyclopentan-nitril
 2,2'-Azo-bis-2-methylvaleronitril
 2,2'-Azo-bis-2-cyclobutylpropionitril
 1,1'-Azo-bis-1-cyclohexan-nitril
 2,2'-Azo-bis-2,4,4-trimethylvaleronitril
 2,2'-Azo-bis-2,4-dimethylvaleronitril
 2,2'-Azo-bis-2-benzylpropionitril
 1,1'-Azo-bis-1-cyclodecan-nitril
 Azo-bis-(1-carbomethoxy-3-methylpropan)
 Phenyl-azo-diphenylmethan
 Phenyl-azo-triphenylmethan
 Azo-bis-diphenylmethan
 3-Tolyl-azo-triphenylmethan

909882/1633

Bestimmte Peroxyd-Initiatoren sind in gleicher Weise verwendbar bei der Herstellung der erwünschten erfindungsgemässen polymeren Antioxydansprodukte, wobei die brauchbaren oder nützlichen Peroxyd-Initiatoren solche sind, die sich sofort in Alkyl- oder Aryl-Radikale zersetzen können. Das Alkyl- oder Aryl-Radikal wird entweder durch sofortige Zersetzung oder durch eine Umlagerungsreaktion der primären Zersetzungsprodukte der Peroxydverbindung erhalten. Unter den Peroxyden sind die aliphatischen Acylperoxyde beispielsweise die brauchbarsten und ein bevorzugtes aliphatisches Peroxyd ist Acetylperoxyd. Die Zersetzung dieser Verbindung in Alkyl-Radikale kann durch das folgende Schema dargestellt werden:



Die Reaktion II folgt unmittelbar der Reaktion I. In Gegenwart von Jod wird nur CH_3J isoliert, ein Beweis für die sofortige Bildung des Methyl-Radikals. Ausser Acetylperoxyd, Lauroylperoxyd und Decanoylperoxyd, den bevorzugten Peroxyden, sind auch noch andere aliphatische Acylperoxyde, die bis zu 18 Kohlenstoffatome enthalten, als Initiatoren für die Polymerisation der Antioxydansmonomeren verwendbar. Zu derartigen Peroxydverbindungen gehören Propionylperoxyd, Butyrylperoxyd, Isobutyrylperoxyd, Cyclobutanacetylperoxyd, Heptanoylperoxyd, Caprylylperoxyd, Cyclohexanacetylperoxyd, Nonanoylperoxyd, Myristoylperoxyd, Stearylperoxyd und dergleichen.

Aromatische Acylperoxyde, wie z.B. Benzoylperoxyd, 2,4-Dichlorbenzoylperoxyd und dergleichen, wurden ebenfalls untersucht. Es trat jedoch keine Polymerisation auf, weil sich die Zwischenprodukt-Benzoyloxy-Radikale nicht sofort in Phenyl-Radikale zersetzen, sondern der Hydroxygruppe des Antioxydans Wasserstoff entziehen.

909882/1633

BAD ORIGINAL

Dialkylperoxyde und insbesondere Di-tert.-butylperoxyd wurden ebenfalls als mögliche Polymerisationsinitiatoren untersucht. In Gegenwart von Antioxydansmonomeren wurde jedoch festgestellt, dass der tert.-Butylalkohol das Hauptersetzungprodukt war, was darauf hinweist, dass das Alkoxy-Radikal eher Wasserstoff entzieht als sich an die Doppelbindung des Antioxydansmonomeren anzulagern. Es wurden auch Perester untersucht, es wurde jedoch festgestellt, dass diese Verbindungen die Antioxydansmonomeren oxydieren, jedoch nicht polymerisieren. Eine andere Gruppe von Verbindungen, die hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Polymerisationsinitiatoren untersucht wurden, waren die Hydroperoxyde und ein typisches Beispiel war tert.-Butylhydroperoxyd. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese zuletzt genannte Verbindung bei der Umsetzung mit einem Antioxydansmonomeren keine Polymerisation lieferte, da keine Alkyl-Radikale gleichzeitig während der Zersetzung gebildet wurden. Es wird angenommen, dass sich die anderen Hydroperoxyde ähnlich verhalten.

Eine andere Gruppe von untersuchten Verbindungen waren die Ketonperoxyde und Aldehydperoxyde. Es wurde gefunden, dass bei Verwendung der oben genannten Peroxyde nur eine teilweise Polymerisation der Antioxydansmonomeren erfolgte, was darauf hinweist, dass die Alkyl-Radikale während der Zersetzung sofort gebildet wurden. Die Ketonperoxyde und Aldehydperoxyde ergaben jedoch im allgemeinen niedrigere Ausbeuten an Antioxydanspolymerisaten und manchmal wurden gelb-gefärbte Polymerisate erhalten, ein Hinweis darauf, dass neben der Polymerisation auch eine Oxydation der sterisch gehinderten Phenolgruppe auftrat.

Einige der zur Herstellung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien verwendeten Monomeren gehören zu den folgenden Verbindungsklassen:

BAD ORIGINAL

909882/1633

Monomere

Ester, Thioester und Amide
von Acryl- und Methacrylsäure

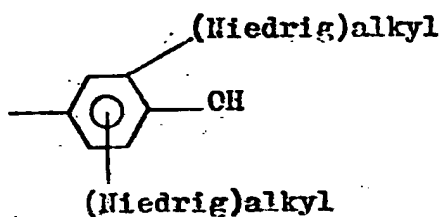
Ester, Thioester und Amide
von Maleinsäure ($R_1 = H$, cis)
Fumarsäure ($R_1 = H$, trans)
Citraconsäure ($R_1 = CH_3$, cis)
Mesaconsäure ($R_1 = CH_3$, trans)

Imide von Citraconsäure und
Maleinsäure

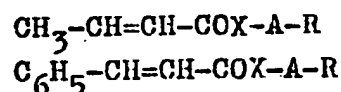
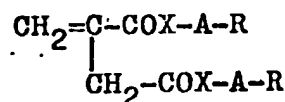
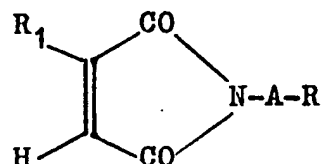
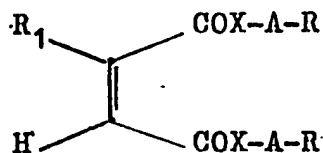
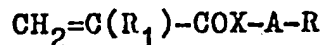
Ester, Thioester und Amide
von Itaconsäure

Ester, Thioester und Amide
von Croton- und Zimtsäure

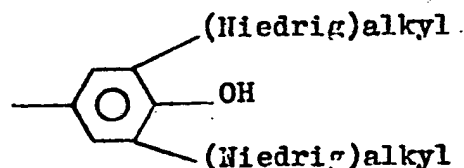
worin R



Struktur



und vorzugsweise



R_1 Wasserstoff oder CH_3 ,

-X- -O-, -S-, -NH-, -N(Niedrig)alkyl- und

-A- $-C_nH_{2n}-$; $-C_mH_{2m}-COX-C_nH_{2n}-$; $-(C_mH_{2m}X)_oCO-C_nH_{2n}-$ und vor-

zugsweise $-CH_2CH_2XCOCH_2CH_2-$; $-C_mH_{2m}-O-C_nH_{2n}-$; $-C_mH_{2m}-CO-C_nH_{2n}-$

$-C_mH_{2m}-NH-COO-C_nH_{2n}-$;

n 0 bis 6, unverzweigt oder verzweigt,

m 1 bis 6, unverzweigt oder verzweigt,

o 1 bis 3

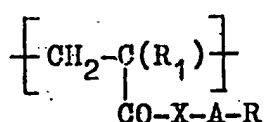
bedeuten.

909882/1633

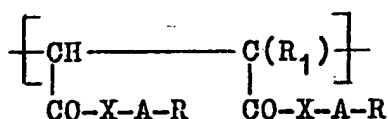
BAD ORIGINAL

Der hier verwendete Ausdruck Niedrigalkyl umfasst Alkylgruppen, die bis zu einschliesslich 6 Kohlenstoffatome enthalten und Beispiele dafür sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl und dergleichen.

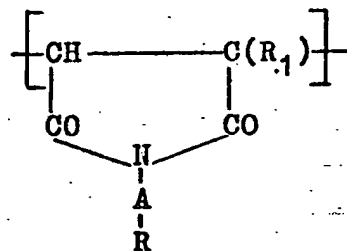
Die entsprechenden Polymerisate der erfindungsgemässen Monomeren sind solche mit sich wiederholenden Einheiten von



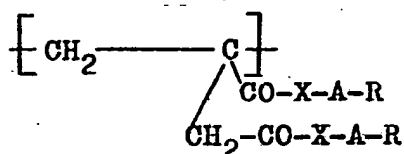
(Ester, Thioester und Amiden von Acryl- und Methacrylsäure)



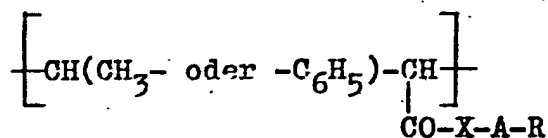
(Ester, Thioester und Amiden von Malein-, Fumar-, Citracon- und Mesaconsäure)



(Imiden von Malein- und Citraconsäure)



(Ester, Thioester und Amiden von Itaconsäure)



(Ester, Thioester und Amiden von Croton- und Zimtsäure)

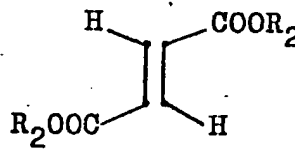
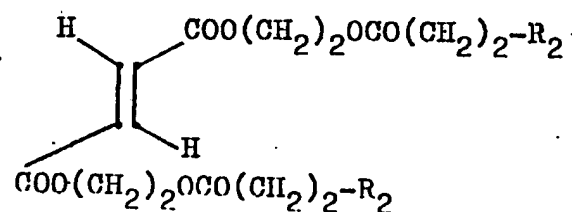
worin R, R₁, -X- und -A- die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Von den oben angegebenen verschiedenen Klassen von Monomeren sind die bevorzugten Gruppen von Monomeren die Ester, Thioester und Amide von Acryl-, Methacryl-, Fumar- und Itaconsäure.

909882/1633

BAD ORIGINAL

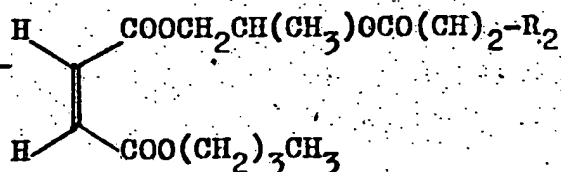
Beispiele für spezifische Monomere der oben genannten Gruppen von Antioxydant-Monomeren, die zur Herstellung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien verwendet werden, sind folgende:

<u>Verbindung</u>	<u>Struktur</u>
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-acrylat	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}_2$
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{R}_2$
3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{R}_2$
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-äthyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{R}_2$
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylacetoxy)-äthyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_2-\text{R}_2$
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-\text{R}_2$
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-acrylat	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-\text{R}_2$
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-acrylat	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-\text{R}_2$
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-methacrylat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-\text{R}_2$
Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-fumarat	
Bis {2-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl} fumarat	

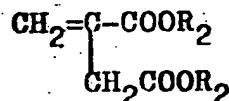
909882/1633

BAD ORIGINAL

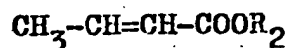
n-Butyl-2-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl-oxy]-propyl-maleat



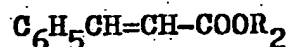
Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-itaconat



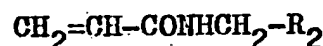
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-crotonat



3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-cinnamat

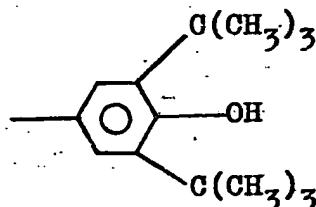


N-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-acrylamid ①



① beschrieben in der französischen Patentschrift 1 457 152

worin R₂



bedeutet.

Von den oben angegebenen Antioxydans-Monomeren sind die bevorzugten Monomeren die Acrylate und Methacrylate.

Die drei allgemeinen Verfahren zur Herstellung der Antioxydans-Monomeren, die zur Herstellung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien angewendet werden, sind folgende:

Verfahren A - Zu einem Mol des in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen Alkohols, der in der 5-fachen Menge Pyridin gelöst ist, wird unter heftigem Rühren bei 5 bis 10°C 1 Mol des in der folgenden Tabelle I angegebenen Säurechlorids in Form einer 33%igen Lösung zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb 25°C gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe, d.h. innerhalb etwa 15 bis 25 Minuten, wird die Reaktionsmischung 1 bis 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel und das überschüssige Pyridin

909882/1633

BAD ORIGINAL

werden abgedampft und der Rückstand wird nach Zugabe von Äther mit 2n Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte Ätherschicht wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird dann, wie in der folgenden Tabelle I angegeben ist, entweder durch Hochvakuumdestillation oder durch Umkristallisation gereinigt. Die Ausbeuten sind sehr hoch, d.h. sie liegen zwischen etwa 70 und 95%.

Verfahren B - Es werden äquimolare Mengen Säurechlorid und Alkohol (wie in der folgenden Tabelle I angegeben) in der zweifachen Menge Benzol oder Toluol 12 bis 36 Stunden lang unter Rückfluss gekocht (das Kochen unter Rückfluss wird beendet, wenn die Umwandlung, wie durch Gaschromatographie oder Dünnschichtchromatographie festgestellt wird, hoch genug ist). Dann wird die Reaktionsmischung mit einer 2n Kaliumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt, wie in der folgenden Tabelle I angegeben, entweder durch Hochvakuumdestillation oder durch Umkristallisation gereinigt. Die Ausbeuten liegen in dem Bereich zwischen 65 und 85%.

Verfahren C - Ein Mol des Alkohols wird in 3 bis 5 Mol des Säurechlorids gelöst und 1 bis 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht (das Kochen unter Rückfluss wird beendet, wenn die Umwandlung, wie durch Gaschromatographie oder Dünnschichtchromatographie festgestellt wird, vollständig ist). Der Überschuss an Säurechlorid wird dann durch Destillation entfernt und nach dem Waschen des pulvrigen Rückstands mit Hexan oder Heptan zur Entfernung der letzten Spuren des Säurechlorids wird der Rückstand, wie in Tabelle I angegeben, durch Umkristallisation gereinigt. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet und variieren zwischen 80 und 95%.

Das zuletzt genannte Verfahren ist das bevorzugte Verfahren im Hinblick auf die kurze Reaktionszeit, die sehr hohen Ausbeuten und das einfache Aufarbeitungsverfahren, wenn der Überschuss an

909882/1633

Säurechlorid, wie im Fall von Acrylylchlorid, Methacrylylchlorid, Crotonylchlorid, Cinnamoylchlorid, usw., leicht entfernt werden kann. Wenn der Siedepunkt des Säurechlorids zu hoch ist, wird das oben beschriebene Verfahren C durchgeführt unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie z.B. Benzol, Toluol, usw.

Die zur Herstellung der Antioxydans-Monomeren verwendeten Ausgangsmaterialien sowie die Eigenschaften dieser Monomeren sind in der folgenden Tabelle I angegeben. In der letzten Kolonne der Tabelle ist das angewendete Syntheseverfahren angegeben und auf die oben aufgezählten Verfahren hingewiesen.

TABELLE I

Monomeres	Aussehen	F. (°C) (kristallisiert aus)	Kp (°C) (mm Hg)	Elementaranal. ber.: gef.:	Ausgangsmaterial	Syntheseverfahren
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-acrylat	weisse Kristalle	102,5-103,5 (Heptan)	---	C 73,88 H 8,75	73,95 8,93	Acrylyl-chlorid 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat	weisse Kristalle	137-137,5 (Heptan)	---	C 74,44 H 9,03	74,15 8,73	Methacrylyl-chlorid 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon
3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propyl-methacrylat	viskoses Öl, verfestigt sich n.d. Destill.	~60	157 (0,1mm)	C 75,86 H 9,70	75,63 9,83	Methacrylyl-chlorid 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-propanol
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-äthyl-methacrylat	weisse Kristalle	71,5-72 (Heptan)	---	C 69,58 H 8,34	69,74 8,34	3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoylchlorid 2-Hydroxyäthyl-methacrylat
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-acetox)-äthyl-methacrylat	weisse Kristalle	54,5-56 (Heptan)	174 (0,2mm)	C 70,18 H 8,57	70,16 8,41	3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-acetylchlorid 2-Hydroxyäthyl-methacrylat
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-methacrylat	farbloses viskoses Öl	---	196 (0,1mm)	C 70,74 H 8,78	70,54 8,66	3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylchlorid 2-Hydroxyäthyl-methacrylat

T A B E L L E I (Fortsetzung)

Monomeres	Aussehen	T. (°C) (kristallisiert aus)	Kp (°C) (mm Hg)	Elementaranal. ber.: gef.	Ausgangsmaterial	Synthese- verf.
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-acrylat	farbloses viskoses Öl	---	181 (0,1mm)	C 70,18 H 8,57	3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylchlorid	2-Hydroxy-äthyl-acrylat A
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-acrylat	farbloses viskoses Öl	---	181 (0,2mm)	C 70,74 H 8,78	3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylchlorid	2-Hydroxy-propyl-acrylat A
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-methacrylat	farbloses viskoses Öl	---	178 (0,05 mm)	C 71,25 H 8,97	3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylchlorid	2-Hydroxy-propyl-methacrylat A
Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-fumarat	gelbe Kristalle	205-205,5 (Heptan/ Benzol)	---	C 73,25 H 8,45	Fumarylchlorid	2,6-Di-tert.-butyl-hydrochinon B
Bis[2-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl]fumarat	weisse Kristalle	99,5-100,5 (Hexan)	---	C 69,58 H 8,34	Fumarylchlorid	3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-hydroxyäthylpropionat ② B

BAD ORIGINAL

1931452

T A B E L L E I (Fortsetzung)

Monomeres	Aussehen	F. (°C) (kristallisiert aus)	Kp (°C) (mm Hg)	Elementaranal. ber.: gef.:	Ausgangsmaterial Alkohol	Synthese- verf.
n-Butyl-2-[3- (3,5-di-tert.- butyl-4-hydroxy- phenyl)-propyl- oxy]-propyl- maleat	farbloses viskoses öl	---	228-230 C (0,6mm)	C 68,54 68,74 H 8,63 8,33	3-(3,5-Di- tert.-butyl- 4-hydroxy- phenyl)-pro- pionyl- chlorid	Hydroxy- propyl-n- butyl-maleat B
Bis-(3,5-di- tert.-butyl-4- hydroxyphenyl)- itaconat	weiße Kristalle	145-146 (Heptan)	---	C 73,57 73,59 H 8,61 8,61	Itaconyl- chlorid	2,6-Di-tert.- butylhydro- chinon B
3,5-Di-tert.- butyl-4-hydroxy- phenyl-crotonat	weiße Kristalle	80,5-81,5 (Heptan)	---	C 74,44 74,89 H 9,03 9,23	Crotonyl- chlorid	2,6-Di-tert.- butylhydro- chinon 15
3,5-Di-tert.- butyl-4-hydroxy- phenyl-cinnamat	weiße Kristalle	125-126 (Heptan)	---	C 78,37 H 8,01	Cinnamoyl- chlorid	2,6-Di-tert.- butylhydro- chinon C
N-3,5-Di-tert.- butyl-4-hydroxy- benzyl- acrylamid	weiße Kristalle	114-116 (Äthanol/Wasser)	---	---	---	---

BAD ORIGINAL

1931452

② Dieser Alkohol wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt:
Der Ester von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl-
chlorid und Äthylenglykol wurde hergestellt unter Verwendung des
oben beschriebenen Verfahrens A und eines 20-molaren Überschus-
ses an Äthylenglykol. Das Produkt wurde (unter Verwendung des
in dem obigen Verfahren A beschriebenen Aufarbeitungsverfahrens)
durch Kolonnenchromatographie unter Verwendung von neutralem
Alox I gereinigt und es wurde durch Umkristallisation aus
Heptan einer weiteren Reinigung unterzogen. Das Produkt wurde in
Form weisser Kristalle erhalten, die zwischen 87,5 und 88,5°C
schmolzen.

<u>Elementaranalyse:</u>	<u>C</u>	<u>H</u>
ber.:	70,77 %	9,38%
gef.:	70,81 %	9,40%.

909882/1633

BAD ORIGINAL

Es wurde gefunden, dass dann, wenn das gegen oxydative Zersetzung zu schützende Polymerisat ein Feststoff ist, wie z.B. ein Polypropylen, Polyäthylen, Nylon, Polyacetal, Polyurethan, Styrol/Butadien-Kautschuk, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Kautschuk und dergleichen, das polymere Antioxydant ein verhältnismässig niedriges Molekulargewicht haben sollte, d.h. es sollte eine oligomere Substanz, d.h. ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 400 und etwa 6000 sein. Die brauchbarsten und höchsten Antioxydant-Aktivitäten werden bei Verwendung von Oligomeren erhalten, die ein Molekulargewicht zwischen etwa 500 und etwa 1500 haben. Polymere Antioxydantien mit einem höheren Polymerisationsgrad sind nicht kompatibel mit Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht und deshalb weniger wirksam bei Substanzen dieses Typs.

Es wurde auch gefunden, dass dann, wenn das gegen oxydative Zersetzung zu schützende polymere Material kein Feststoff, sondern eine Flüssigkeit oder ein halbfester Stoff ist, wie z.B. ein Öl oder ein Wachs, die polymeren Antioxydantien ein höheres Molekulargewicht, d.h. ein Molekulargewicht oberhalb etwa 6000, haben können. Bei einem höheren Polymerisationsgrad treten manchmal sekundäre Ergebnisse oder Vorteile auf, die erzielt werden können. In Ölen wirken beispielsweise polymere Antioxydantien mit hohem Molekulargewicht zusätzlich als Eindicker und Mittel zur Verbesserung des Viskositätsindex.

Wie bereits oben angegeben, sind polymere Antioxydantien brauchbar als Zusätze zu verschiedenen polymeren Systemen. Es ist jedoch auch möglich, kleinere Mengen eines Antioxydant-Monomeren in Mengen, die zwischen etwa 0,05 und etwa 5% und vorzugsweise zwischen etwa 0,1 und etwa 2% variieren, mit anderen Monomeren zu copolymerisieren, die Polymerisate bilden, die einen Schutz gegen oxydative Zersetzung erfordern. In einem derartigen Falle bildet der Antioxydant-Monomeranteil einen integrierten Bestandteil des Polymerisatsystems. Es können deshalb kleine Mengen Antioxydant-Monomere mit Butadien/Styrol, Acrylnitril/Butadien/

Styrol, Äthylen und anderen Monomeren copolymerisiert werden, die Polymerisate bilden, die einen Schutz gegen oxydative Zersetzung erfordern. So können je nach der Endverwendung Antioxydans-Monomeranteile einen Teil eines oligomeren oder hochmolekularen Polymerisatsystems bilden.

Wenn der Antioxydans-Monomeranteil kein copolymerisierter Teil des einen Schutz gegen oxydative Zersetzung erfordernden Polymerisats ist, können die Antioxydans-Polymerisate unter Verwendung üblicher Verfahren in Polymerisate eingearbeitet werden. Beispielsweise werden die erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien in das zu stabilisierende Material mit Hilfe irgendeiner geeigneten Vorrichtung, beispielsweise durch Mahlen des Antioxydans auf heissen oder kalten Walzenmühlen, durch Einmischen desselben unter Verwendung eines Banbury-Mischers oder anderer bekannter Vorrichtungen dieser Art, eingearbeitet oder das Antioxydans kann mit dem Polyolefinmaterial in der Form eines Formpulvers gemischt und während der Extrusion oder vor der Extrusion oder während des Spritzgiessens eingearbeitet werden. Das Antioxydans kann sogar in eine Lösung des Polyolefinmaterials eingearbeitet werden, wobei die Lösung dann zur Herstellung von Filmen, zum feuchten oder trockenen Verspinnen von Fasern, Einfäden und dergleichen verwendet werden kann.

Es sei darauf hingewiesen, dass die erfindungsgemässen Polymerisate Homopolymerisate der neuen Antioxydans-Monomeren und deren Mischpolymerisate mit anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren umfassen. Die Polymerisation der Monomeren kann in Masse, in Lösung, in Suspension oder Emulsion nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Das bevorzugte Polymerisationsverfahren ist das Lösungs-Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, und anderen aromatischen Lösungsmitteln oder chlorierten Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform, Tetrachloräthylen und dergleichen, und den oben beschriebenen Initiatoren in Mengen, die zwischen 0,01 und 2%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren,

variieren. Die Polymerisationstemperaturen hängen von dem verwendeten Initiator ab und liegen gewöhnlich zwischen 40 und 100°C.

Es wurde auch gefunden, dass bei der Durchführung der Polymerisation das Lösungsmittel vorteilhafterweise durch die Verwendung entweder von Distearylthiodipropionat oder Dilaurylthiodipropionat ersetzt werden kann. Diese Verbindungen werden als "Synergisten" bezeichnet, da sie die Aktivität oder die Wirkung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien erhöhen. Die oben genannten Synergisten werden in Verhältnissen von etwa 3 Teilen Synergist auf 1 Teil Antioxydans verwendet. Ausserdem können durch Verwendung von entweder Distearylthiodipropionat oder Dilaurylthiodipropionat als Lösungsmittel bei den Polymerisationen der Antioxydans-Monomeren zwei bedeutende Vorteile erzielt werden:

- (1) der Vorgang des Abstreifens des Lösungsmittels nach der Polymerisation wird vermieden und
- (2) die Antioxydanspolymerisat-Synergist-Mischung verfestigt sich nach der Polymerisation bei Raumtemperatur zu einer weissen Masse, die leicht pulverisiert werden kann. Diese Pulver sind gegenüber hochviskosen oder festen Polymerisaten als Zusätze bevorzugt.

Die folgenden Beispiele erläutern die zur Herstellung der erfindungsgemässen polymeren Antioxydantien angewendeten Verfahren und erläutern auch die verschiedenen Tests, die mit diesen polymeren Antioxydantien durchgeführt wurden. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

In der nachfolgenden Tabelle II ist die Homopolymerisation von repräsentativen Vertretern der Antioxydans-Monomeren, d.h. von 2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthylmethacrylat und 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat, mit verschiedenen Initiatoren unter Bildung der entsprechenden

909882/1633

BAD ORIGINAL

polymeren Antioxydantien angegeben. Die Polymerisation wird durchgeführt, indem man beispielsweise 4×10^{-3} Mol des Monomeren und 8×10^{-5} Mol des Initiators in der dreifachen Menge Benzol löst. Die Polymerisation wird unter Stickstoff und unter Anwendung der in der Tabelle II angegebenen Temperatur und Zeit durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird die Polymerisation nach der 1,5-fachen Lebenszeit jedes Initiators abgebrochen.

T A B E L L E II

Initiatoren (0,02 Mol/Mol Monomeres)	Polym.- Temp. (°C)	Polym.- Zeit (Stunden)	Ausbeute an Homopolym. (%) (3)	Ausbeute an Homopolym. (%) (4)
2-Cyano-2-propyl- azoformamid	100	23	88,8	75,6
2,2'-Azo-bis-iso- butyronitril	65	19,5	86,7	84,5
1,1-Azo-bis-1- cyclohexan-carbo- nitril	85	19,5	91,9	84,8
Acetylperoxyd	67,5	18	70,8	69,5
Decanoylperoxyd	60	18	70,5	75,4
Lauroylperoxyd	60	18	88,9	84,5
2,4-Dichlor- benzoylperoxyd	52	19,5	keine	keine
Benzoylperoxyd	70	19,5	keine	keine
Methyläthylketon- peroxyd	100	21	54,2	35,0
tert.-Butyl- peroxyd	125	19,5	keine	keine
Cumylperoxyd	115	18	keine	keine
tert.-Butyl-hydro- peroxyd	160	43,5	keine	keine
Cumol-hydronperoxyd	155	19,5	keine	keine
tert.-Butyl- peracetat	100	19,5	keine	keine
tert.-Butyl- perpivalat	52	19,5	keine	keine
tert.-Butyl- perbenzoat	105	19,5	keine	keine

909882/1633

BAD ORIGINAL

- ③ 2-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-
äthyl-methacrylat
- ④ 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat

Aus den oben angegebenen Ergebnissen ist zu ersehen, dass nur bei Verwendung der als brauchbar angegebenen Initiatorverbindungen die Polymerisation bewirkt werden kann.

Die folgende Tabelle III erläutert die Homopolymerisation der bevorzugten Acrylat- und Methacrylat-Antioxydansmonomeren. Bei den angegebenen Polymerisationen werden 10 Teile Monomeres, 20 Teile Chloroform und 0,2 Teile 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril verwendet, es wird unter Stickstoff gearbeitet und die Mischung wird 16 Stunden lang bei 80°C polymerisiert.

T A B E L L E I I I

<u>Monomeres</u>	<u>Ausbeute in Gew.-%</u>	<u>Thermische Differential- analyse</u>	
		<u>T_g (°C)</u>	<u>T_m (°C)</u>
3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy- phenyl-acrylat	79	unscharf	+148
3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxyphenyl-methacrylat	76,3	unscharf	+178
3-(3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxyphenyl)-propyl- methacrylat	65,8	+55 bis 60	unscharf
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxybenzoyloxy)-äthyl- methacrylat	82	+111	+125
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxyphenylacetox)- äthyl-methacrylat	92,5	+58 bis 63	+95
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxyphenyl)-propionyloxy]- äthyl-methacrylat	81,2	+29 bis 30	+100
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4- hydroxyphenyl)-propionyloxy]- äthyl-acrylat	97,4	+24	+70 bis 80

909882/1633

T A B E L L E III (Fortsetzung)

Monomeres	Ausbeute in Gew.-%	Thermische Differential- analyse	
		T _g (°C)	T _m (°C)
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-acrylat	74,2	+7	+42
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-methacrylat	75,8	+42	+57 bis 58
N-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-acrylamid	79,45	+138	+172

In allen Fällen werden die polymeren Antioxydantien in Form eines weissen Pulvers erhalten. Bei Verwendung von Benzoylperoxyd als Initiator tritt keine Polymerisation ein.

In der folgenden Tabelle IV ist die Herstellung von Homopolymerisaten erläutert, beispielsweise von Oligomeren und hochmolekularen Polymerisaten von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat. Bei der Herstellung dieser Homopolymerisate werden 1 Mol des oben genannten Monomeren (und das Octylmercaptan in den angegebenen Verhältnissen) und 0,01 Mol 2,2'-Azobis-isobutyronitril in dem zweifachen Volumen Chloroform gelöst. Die Polymerisation wird unter Stickstoff bei einer Temperatur von 80°C 16 Stunden lang durchgeführt. Das erhaltene polymere Produkt wird nicht fraktioniert, sondern durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Das Molekulargewicht wird durch Osmometrie oder Dampfdruck-Osmometrie bestimmt.

BAD ORIGINAL

909882/1633

T A B E L L E IV

Aussehen des Poly- merisats	Mol Mercaptan/ Mol Monomeres	Durchschnittliches Molekulargewicht		T _m (°C)
		errechnet	gefunden	
weisses, bröckeliges Pulver	1/2	727	935	+55
"	1/3	1017	1176	+66
"	1/4	1307	1336	+72
"	1/6	1888	1888	+83
"	keines	---	81400	+178

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Herstellung von Oligomeren, d.h. von Antioxydantien mit niedrigem Molekulargewicht, die Polymerisation zweckmässigerweise in Gegenwart von Kettenübertragungsagentien, wie z.B. Mercaptanen, durchgeführt wird. Beispiele für solche Kettenübertragungsagentien sind Alkylmercaptane, wie z.B. n-Octyl-, n-Dodecyl-, n-Hexadecylmercaptane usw.

Comonomere sind bei den Synthesen der oligomeren und polymeren Antioxydantien insofern von Bedeutung, als sie die physikalischen Eigenschaften des polymeren Antioxydants modifizieren können, d.h. die Löslichkeitseigenschaften sowie die Feststoffeigenschaften des polymeren Antioxydants können beeinflusst werden und ausserdem kann die Verwendung von teuren Antioxydants-Monomeren modifiziert oder durch Verwendung von billigen Comonomeren ersetzt werden.

Das Copolymerisationsverhalten der Antioxydants-Monomeren ist durch die entsprechende Monomerkategorie vorherbestimmbar, d.h. ein Antioxydants-Monomeres des Acrylat- oder Methacrylattyps verhält sich ähnlich wie ein Alkylacrylat oder ein Alkylmeth-

909882/1633

BAD ORIGINAL

acrylat. Ein Antioxydans-Monomeres des Fumarattyps verhält sich ebenfalls ähnlich wie ein Alkylfumarat bei einer Copolymerisation. Comonomere, die bei der Copolymerisation mit Acrylaten, Methacrylaten, Styrolen, Fumaraten und Itaconaten verwendet werden können, sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise im einzelnen von C.E. Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers" (John Wiley & Sons, New York, 1952) beschrieben.

Bei Verwendung von Acrylat- und Methacrylat-Antioxydansmonomeren sind die bevorzugten Comonomeren Alkyl-(1 bis 24 Kohlenstoffatome)-acrylate und -methacrylate, Styrole, Vinylester, Butadien und Isoprene einschliesslich chlorierten oder fluorierten Derivaten davon. Bei Verwendung von Fumarat- und Itaconat- und verwandten Diester-Antioxydansmonomeren sind die bevorzugten Comonomeren Vinyläther, Vinylester, α -Olefine, Styrole und N-Vinylmonomere.

In der folgenden Tabelle V ist die Herstellung von alternierenden Mischpolymerisaten einer repräsentativen Probe von Comonomeren mit Antioxydans-Fumaraten oder -Maleaten erläutert. Die Polymerisation wird durchgeführt unter Verwendung äquimolarer Mengen der Monomeren, die in gleichen Mengen Chloroform gelöst und unter Verwendung von 2% 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril polymerisiert werden. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 80°C 16 Stunden lang unter Stickstoff durchgeführt.

BAD ORIGINAL

909882/1633

T A B E L L E V

Antioxydans- Monomeres	Comonomeres	Aussehen	Thermische Differentialanalyse		Elementaranalyse	
			Tg (°C)	Tm (°C)	ber.: ⑤	gef.:
Bis[2-(3-(3,5-di- tert.-butyl-4-hydroxy- phenyl)-propionyloxy]- äthylfumarat	Methylvinyl- äther	gelbliches Pulver	+30 bis 37	+50	C 69,02 H 8,50	69,14 8,67
n-Butyl-2-[3-(3,5-di- tert.-butyl-4-hydroxy- phenyl)-propionyloxy]- propylmaleat	Vinylacetat	weisses, klebri- ges Poly- merisat	--	--	C 66,64 H 8,82	66,21 8,63
"	Methylvinyl- äther	weisses, bröckeliges Polymerisat	+29	+69	C 67,85 H 8,82	68,61 8,63

⑤ Die Elementaranalyse ist errechnet für ein alternierendes 1:1-Mischpolymerisat.

909882/1633

BAD ORIGINAL

In der folgenden Tabelle VI ist die Copolymerisation repräsentativer Antioxydants-Monomeren mit Styrol erläutert. Bei dieser Copolymerisation werden 10 Gew.-% des Antioxydants-Monomeren und 90% Styrol in der doppelten Menge Benzol (unter Verwendung der beiden ersten Monomeren in der nachfolgenden Tabelle VI) oder Chloroform (unter Verwendung der beiden letzten Monomeren der nachfolgenden Tabelle VI) gelöst. Die Polymerisation wird in Gegenwart von 2% 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und bei einer Temperatur von 80°C 16 Stunden lang unter Stickstoff durchgeführt. Anschliessend wird die Polymerisationslösung mit Chloroform bis zu einer 10 gew.-%igen Lösung verdünnt und in die 20-fache Menge Methanol ausgefällt. Das ausgefällte Polymerisat wird filtriert und unter Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten variieren zwischen 91 und 95 Gew.-%. Alle Polymerisate sind weisse, bröckelige Pulver.

T A B E L L E VI

<u>Mischpolymerisat-Zusammensetzung</u>		<u>Molekulargewicht</u> (bestimmt durch Osmometrie)
<u>Antioxydants-Monomeres</u> (in Gew.-%)	<u>Styrol</u> (in Gew.-%)	
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-crotonat	10,2 89,8	12 080
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-cinnamat	11,8 88,2	14 300
Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-fumarat	13,9 86,1	15 600
Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-itaconat	14,5 85,4	16 700

Die Oxydation der meisten Polymerisate ist bei Umgebungstemperaturen so langsam, selbst in Abwesenheit von Antioxydantien, dass

909882/1633

BAD ORIGINAL

die Untersuchung der Wirkungen der Antioxydantien bei hohen Temperaturen durchgeführt werden muss, um innerhalb einer annehmbaren Zeit Ergebnisse zu erhalten. Die mit den in den folgenden Tabellen aufgezählten Materialien durchgeführten Tests wurden in einem Rohrofen mit einem Luftstrom von 400 l pro Minute bei einer Ofentemperatur von 150°C durchgeführt. Die Alterungszeit im Ofen ist in Stunden angegeben. Der Ausdruck "Versagen" gibt das erste Zeichen der Zersetzung des Polymerisats an.

Zur Herstellung der Testprobe wird nicht-stabilisiertes Polypropylenpulver mit dem angegebenen polymeren Antioxydans sorgfältig vermischt. Das gemischte Material wird anschliessend auf einer Zweiwalzenmühle bei einer Temperatur von 132°C 6 Minuten lang ausgewalzt, anschliessend wird das stabilisierte Polypropylen in Form einer Folie aus der Mühle entnommen und abkühlen gelassen. Die gewalzte Polypropylenfolie, die stabilisiert worden ist, wird dann in kleine Stücke geschnitten und 7 Minuten lang auf einer hydraulischen Presse bei 218°C und einem Druck von 12,3 kg/cm² (174 psi) gepresst. Die erhaltene 0.0635 cm (25 mil) dicke Folie wird dann auf ihre Beständigkeit gegenüber beschleunigtem Altern in dem oben beschriebenen Rohrofen getestet.

909882/1633

BAD ORIGINAL

T A B E L L E VII

Ofenalterungstests von Polypropylenfilmen mit einer Dicke von 0,0635 cm (25 Mil), die verschiedene polymere und oligomere Antioxydantien enthalten.

Monomeres	Polymerisate ⑥ mit hohem Molekulargewicht	Stunden bis zum Versagen: 0,25% Anti-oxydans + 0,1% Antioxydans + 0,3% DSTDP ⑧	Oligomere ⑦ (Pentamere)	Stunden bis zum Versagen: 0,2% Anti-oxydans + 0,1% Antioxyd. + 0,3% DSTDP
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat	< 7	145	525	1075
2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyloxy)-äthyl-methacrylat	< 7	485	29	633
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-methacrylat	29	120	790	1240
2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-propyl-acrylat	< 25	260	595	950
N-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-acrylamid	< 18	270	140	260

909882/1633

BAD ORIGINAL

28

1931452

Wo in dem obigen Ofenalterungstest kein Antioxydans zu dem Polypropylen zugegeben wird, beträgt die Zeit bis zum Versagen weniger als 5 Stunden.

- ⑥ Die Synthese der Polymerisate mit hohem Molekulargewicht ist in der obigen Tabelle III beschrieben.
- ⑦ Die in der obigen Tabelle aufgezählten Antioxydans-Monomeren und n-Dodecyl-mercaptan in einem Molverhältnis von 5:1 und 1 Gew.-% 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (bezogen auf das Monomere) werden in der doppelten Menge Chloroform gelöst und unter Stickstoff eingeschmolzen. Nach 16-stündiger Polymerisation bei 80°C wird das Lösungsmittel abgedampft und das oligomere Antioxydans wird unter Hochvakuum getrocknet. In allen Beispielen ist die Ausbeute quantitativ, d.h. etwa 100%.
- ⑧ Distearylthiodipropionat.

In der folgenden Tabelle VIII sind die Ergebnisse der Ofenalterungstests von Polypropylenfilmen mit einer Dicke von 0,0635 cm (25 Mil) angegeben, die mit verschiedenen Mercaptanen hergestellte Oligomere von 2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-methacrylat enthalten. Das angewendete Verfahren umfasst das Lösen einer Mischung des oben genannten Monomeren und des Mercaptans (gemischt in den in der Tabelle VIII angegebenen Molverhältnissen) und 1 Gew.-% 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (bezogen auf das Monomere) in der dreifachen Menge Benzol und das Einschmelzen unter Stickstoff. Nach 16-stündiger Polymerisation bei 70°C wird das Lösungsmittel abgedampft und das oligomere Antioxydans wird unter Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind in allen Fällen quantitativ, d.h. 100%.

T A B E L L E VIII

Mercaptan (Mol/Mol Monomeres)	Aussehen des Oligomeren	Stunden bis zum Versagen	
		0,25% Anti- oxydans	0,1% Antioxyd. + 0,3% DSTDP
n-Octylmercaptan (0,4)	hochvisko- ses Polym.	970	1435
n-Octylmercaptan (0,2)	weisses, schwach klebriges Polymerisat	800	1325
n-Dodecylmercaptan (0,4)	hochvisko- ses Öl	845	1315
n-Dodecylmercaptan (0,2)	weisses, schwach klebriges Polymerisat	790	1240
n-Hexadecylmercaptan (0,4)	hochvisko- ses Öl	1040	1215
n-Hexadecylmercaptan (0,2)	weisses, klebriges Polymerisat	725	1225

Wo in dem obigen Ofenalterungstest kein Antioxydans zu dem Polynonylen zugesetzt wird, beträgt die Zeit bis zum Versagen weniger als 5 Stunden.

In der nachfolgenden Tabelle IX sind die Ergebnisse der unter Verwendung von Copolymerisaten von 2-[3-(3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-äthyl-methacrylat und verschiedenen Comonomeren durchgeführten Ofenalterungstests angegeben. Die in dieser Tabelle angegebenen Copolymere werden unter Anwendung des in der obigen Tabelle VIII angegebenen Verfahrens hergestellt, mit der Ausnahme, dass 50 Gew.-% des Monomeren durch die in der nachfolgenden Tabelle IX angegebenen Comonomeren ersetzt werden.

BAD ORIGINAL

909882/1633

T A B E L L E IX

Comonomeres (50 Gew.-% des Mischpolymerisats)	Aussehen des Oligomeren	Stunden bis zum Versagen	
		0,25% Anti- oxydans	0,1% Antioxyd. + 0,3% DSTDP
keines	hochviskoses, farbloses Öl	845	1315
Methyl-methacrylat	farbloses, klebriges Polymerisat	450	435
n-Octyl-methacrylat	farbloses, hochviskoses Öl	850	949
n-Dodecyl- methacrylat	"	1040	1075
n-Octadecyl- methacrylat	"	995	1020
Styrol	"	430	830
1-Vinylnaphthalin	schwach gel- bes, hoch- viskoses Öl	83	558
N-Vinylcarbazol	milchiges, klebriges Polymerisat	800	875

Im allgemeinen zeigten die Oligomeren selbst nach dem Versagen im Ofen nur eine geringe Farbänderung. Wenn jedoch kein Antioxydans zugegeben wurde, betrug die Zeit bis zum Versagen weniger als 5 Stunden.

In der nachfolgenden Tabelle X sind die Ergebnisse der Tests mit Oligomeren von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-methacrylat und n-Dodecyl-mercaptan angegeben. Die Polymerisation wurde durchgeführt, indem eine Mischung aus dem oben genannten Monomeren und n-Dodecyl-mercaptan (in den in der Tabelle angegebenen Molverhältnissen) und 1 Gew.-% 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril in der doppelten Menge Chloroform gelöst wurde. Nach dem Einschmelzen unter Stickstoff und nach 16-stündiger Polymerisation bei

909882/1633

BAD ORIGINAL

70°C wird das Lösungsmittel abgedampft und das Oligomere wird unter Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind quantitativ.

T A B E L L E X

<u>Molverhältnis</u> <u>Mercantan/</u> <u>Monomeres</u>	<u>Mol.Gew.</u> <u>d. Anti-</u> <u>oxydans</u>	<u>Aussehen des</u> <u>Oligomeren</u>	<u>Stunden bis zum Versagen</u>	
			<u>0,25% Anti-</u> <u>oxydans</u>	<u>0,1% Antiox.</u> <u>+0,3% DSTDP</u>
1/2	783	weisses, hochviskoses Öl	930	1270
1/2,5	925	weisses, klebriges Polymerisat	940	1600
1/3,3	1165	weisses, festes Polymerisat	800	1415
1/5	1654	weisses, bröckeliges Polymerisat	525	1075
1/10	3106	weisses, bröckeliges Polymerisat	330	490

Es wurde festgestellt, dass selbst nach dem Versagen im Ofen keine Verfärbung auftrat. Wenn kein Antioxydans verwendet wurde, betrug die Zeit bis zum Versagen weniger als 5 Stunden.

BAD ORIGINAL

909882/1633

1931452 010

P a t e n t a n s o r ü c h

1. Verfahren zur Herstellung einer polymeren Antioxydans-Verbindung, die von einer α, β -ungesättigten Säure, die mindestens eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthält, abgeleitet Monomereinheiten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass /

- a) eine von einer α, β -ungesättigten Säure, die eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthält, abgeleitete Monomerverbindung und
- b) einen freie Radikale liefernden Initiator aus der Gruppe eines Azonitrils, eines Azoderivats, eines aliphatischen Acylperoxyds, eines Ketonperoxyds und eines Aldehydperoxyds Polymerisationsbedingungen unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Monomere ein Monomeres aus der Gruppe der Ester, Thioester und Amide von Acryl- und Methacrylsäure; der Ester, Thioester und Amide von Malein-, Fumar-, Citracon- und Mesaconsäure; der Imide von Malein- und Citraconsäure; der Ester, Thioester und Amide von Itaconsäure; der Ester, Thioester und Amide von Croton- und Zimtsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Azonitril 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatisches Acylperoxyd Lauroylperoxyd oder Decanoylperoxyd verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsreaktion eine Comonomerverbindung zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomerverbindung eine Verbindung aus der Gruppe der

909882/1633

Alkylacrylate und -methacrylate, Styrole, Vinylester, Butadien und Isoprenen und chlorierten und fluorierten Derivaten davon verwendet wird und dass als Monomere Acrylate oder Methacrylate verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels durchgeführt wird.

909882/1633

BAD ORIGINAL